

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

[note: The syntax of this claim item 1 does not show a complete sentence. Translator's note]

According to a manufacturing method of lithium containing composite oxide for lithium secondary battery positive pole active substance that is shown with the formula (1) below and is synthesized by burning [sintering] a mixture that includes cobalt compound and lithium compound, [note: subject term and verb term are missing. Translator's note] characterized that moisture content of said lithium compound at the time of mixing said cobalt compound and said lithium compound is 0.15 ~ 5 weight %.



[CLAIM ITEM 2]

A manufacturing method of lithium containing composite oxide for lithium secondary battery positive pole active substance according to the claim item 1, wherein said cobalt compound is of at the least of one type selected from a group comprising cobalt oxide (Co_3O_4 , Co_2O_3 or these mixture), cobalt hydroxide ($\text{Co}(\text{OH}_2)$), cobalt oxyhydroxide (CoOOH), and cobalt carbonate (CoCO_3); and lithium compound is of at the least one type selected from a group comprising lithium carbonate and lithium hydroxide.

[CLAIM ITEM 3]

The manufacturing method of lithium containing composite oxide for lithium secondary battery positive pole active substance described in the claim item 1 or 2, wherein weight average particle diameter of said lithium compound is 1 ~ 10 μm .

[CLAIM ITEM 4]

The manufacturing method of lithium containing composite oxide for lithium secondary battery positive pole active substance described in the claim item 1, 2, or 3, wherein said mixture is burnt [sintered] at 850 ~ 1000°C in atmosphere.

[CLAIM ITEM 5]

The manufacturing method of lithium containing composite oxide for lithium secondary battery positive pole active substance described in the claim item 1, 2, 3, or 4, wherein said mixture is burned [sintered] for 10 ~ 50 hours.

JP2000-268821

(semi)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

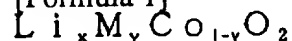
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the manufacture technique of the lithium inclusion multiple oxide for lithium rechargeable battery positive active materials expressed with the following formula (1) compounded by calcinating the mixture containing a cobalt compound and a lithium compound The manufacture technique of the lithium inclusion multiple oxide for lithium rechargeable battery positive active materials characterized by the moisture content of the aforementioned lithium compound at the time of the mixture with the aforementioned cobalt compound and the aforementioned lithium compound being 0.15 - 5 % of the weight (among a formula (1)) x is the real number of 0.9-1.1, y is the real number of 0-0.9, and M shows one or more sorts of elements chosen out of the group which consists of nickel, Mn, Fe, V, Cr, aluminum, Mg, Ti, Y, Ce, Nb, Zr, Si, and calcium .

[Formula 1]



(1)

[Claim 2] It is the manufacture technique of the lithium inclusion multiple oxide for lithium rechargeable battery positive active materials according to claim 1 which is one or more sorts which the aforementioned cobalt compound is one or more sorts chosen out of the group which consists of cobalt oxide (Co₃O₄, Co₂O₃, or such mixture), cobalt hydroxide (Co(OH)₂), oxy-cobalt hydroxide (CoOOH), and cobalt carbonate (CoCO₃), and are chosen out of the group which a lithium compound becomes from a lithium carbonate and a lithium hydroxide.

[Claim 3] The manufacture technique of the lithium inclusion multiple oxide for lithium rechargeable battery positive active materials according to claim 1 or 2 that the weighted-mean particle size of the aforementioned lithium compound is 1-10 micrometers.

[Claim 4] The aforementioned mixture is the manufacture technique of the lithium inclusion multiple oxide for lithium rechargeable battery positive active materials according to claim 1, 2, or 3 calcinated at 850-1000 degrees C in the atmospheric air.

[Claim 5] The aforementioned mixture is the manufacture technique of the lithium inclusion multiple oxide for lithium rechargeable battery positive active materials according to claim 1, 2, 3, or 4 calcinated for 10 to 50 hours.

 [Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-268821
(P2000-268821A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-74482

(22)出願日 平成11年3月18日(1999.3.18)

(71)出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72)発明者 山下 純一

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74)代理人 100110607

弁理士 間山 進也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】結晶的に均一で充放電サイクル信頼性に優れるリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法の提供。

【解決手段】コバルト化合物と含水量が0.15～5重量%のリチウム化合物とを混合した後焼成し、 $Li_xM_yCo_{1-y}O_2$ からなるリチウム2次電池正極活物質を製造する(上式中、 x は0.9～1.1、 y は0～0.9、 M はNi、Mn等の元素を示す。)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルト化合物とリチウム化合物とを含む混合物を、焼成することによって合成される下記式

(1) で表されるリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法において、前記コバルト化合物と前記リチウム化合物との混合時の前記リチウム化合物の含水量が0.15～5重量%であることを特徴と



【請求項2】 前記コバルト化合物は、酸化コバルト(Co_3O_4 、 Co_2O_3 又はこれらの混合物)、水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH})_2$)、オキシ水酸化コバルト(CoOOH)、及び炭酸コバルト(CoCO_3)からなる群から選ばれる1種以上であり、リチウム化合物は、炭酸リチウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれる1種以上である請求項1記載のリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 前記リチウム化合物の重量平均粒径が1～10 μm である請求項1又は2記載のリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 前記混合物は、大気中で850～1000 $^{\circ}\text{C}$ にて焼成される請求項1、2又は3記載のリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記混合物は、10～50時間焼成される請求項1、2、3又は4記載のリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法に関し、より詳細にはコバルト化合物とリチウム化合物との混合条件を特定することにより結晶性を改善したリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウム2次電池正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)が利用されている。また、最近ではコバルト酸リチウムに第3成分を加えたリチウム含有複合酸化物をリチウム2次電池正極活物質として利用する検討も進められている。

【0003】このコバルト酸リチウムは、コバルト塩とリチウム塩とを混合して焼成することにより合成される。また、第3成分を加えたリチウム含有複合酸化物は、第3成分の元素を含む塩とコバルト塩とを共沈させること等により得られるコバルトを他の元素に一部置換したコバルト含有塩を用いて同様に合成されている。

【0004】上述したコバルト酸リチウムを合成する際には、通常上述したコバルト含有塩とリチウム塩とを粉体とし、これらの粉体をボールミル、ドラムミキサー、

するリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法(式(1)中、 x は、0.9～1.1の実数であり、 y は、0～0.9の実数であり、 M は、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Y 、 Ce 、 Nb 、 Zr 、 Si 及び Ca からなる群から選ばれる1種以上の元素を示す。))。

【化1】

(1)

ナウターミキサー等の混合手段によって混合させ、その後焼成させる方法が用いられている。しかしながら、従来では上述のようにコバルト含有塩とリチウム塩とを混合する際、原料のリチウム塩の粒径が大きいと混合粉体中に局所的にリチウム塩とコバルト含有塩とが不均一に分布した部分が生じ、均一混合ができないといった不都合が生じていた。このような不均一に分布した部分が存在すると、合成反応が不充分となり、焼成後のリチウム含有複合酸化物中に酸化コバルト等のコバルトリッチ相やリチウムリッチ相が形成されるという不都合があった。

【0005】このための対策として特開平7-262994号公報において、昇温速度、酸素濃度を細かく限定した製造方法が開示されている。この方法は、遊離の酸化コバルトを低濃度に抑えることが可能であるものの、焼成時に高い酸素濃度を必要とするため、特定構造の焼成炉が必要であり、設備が高価なものになるという問題点がある。

【0006】また、リチウム化合物とコバルト含有塩とが不均一に分布した部分を形成させないようにするための対策として、粒径の小さいリチウム塩微粉を使用することが提案されている。しかしながら、従来では微細なリチウム塩微粉を使用するとかえって混合中にリチウム塩が凝集してしまい、この結果リチウム塩とコバルト含有塩とが不均一に分布した部分を形成するという上述した問題は解決できなかった。このようなリチウム含有複合酸化物中の結晶相の均一性の低下は、リチウム含有複合酸化物をリチウム2次電池正極活物質として使用した場合に電池容量を低下させるため大きな問題とされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決し、リチウム2次電池正極活物質として有用な、結晶相の均一性の高いリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、本発明のリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供することによって解決される。すなわち、本発明においては、コバルト化合物とリチウム化合物とを含む混合物を、焼成することによって合成される下記式(1)で表される

リチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法において、上記コバルト化合物と上記リチウム化合物との混合時の上記リチウム化合物の含水量が0.15～5重量%であることを特徴とするリチウム2次電池正極活物質用リチウム含有複合酸化物の製造方法が提供される(式(1)中、xは、0.9～1.1の実

【0010】また、 $\text{Li}_x\text{MCo}_y\text{O}_z$ においては、コバルト化合物は、酸化コバルト(Co_3O_4 、 Co_2O_3 又はこれらの混合物)、水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH}_2)$)、オキシ水酸化コバルト(CoOOH)、及び炭酸コバルト(CoCO_3)を含有する化合物からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、リチウム化合物は、炭酸リチウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれることが好ましい。

【0011】さらに、本発明の製造方法においては、上記リチウム化合物は、重量平均粒径が1～10 μm とされていることが好ましい。また、本発明の製造方法においては、上記混合物を大気中で850～1000℃にて焼成することが好ましい。

【0012】さらに、本発明の製造方法においては、焼成時間を10～50時間とすることが好ましい。

【0013】また、上記混合物は、300℃～800℃にて焼成された後、さらに粉碎混合され、850℃～1000℃にて焼成すると均一性が向上するので好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム2次電池正極活物質用リチウム複合酸化物の製造方法は、コバルト化合物とリチウム化合物とを上記リチウム化合物の含水量を0.15～5重量%として混合し、焼成することによって上記式(1)で表されるリチウム複合酸化物を製造することを特徴とする。

【0015】本発明のリチウム含有複合酸化物は、リチウム、コバルト以外の第3成分(M)を含んでも含んでいなくとも良く、上記式(1)におけるyは0～0.9の範囲とされることが好ましい。yが0でない場合に添加される第3成分としてのMは、Ni、Mn、Fe、V、Cr、Al、Mg、Ti、Y、Ce、Nb、Zr、Si及びCaからなる群から選ばれる1種以上の元素が好ましく、本発明では特にNi、Mnを用いることが好ましい。Mは、複数の成分からなっても良くその場合には、yは、当該複数のM成分の添加量の合計とする。

【0016】第3成分MがNiからなるリチウム複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム2次電池は、高い電池容量を達成できるために好ましい。また、第3成分MがMnからなるリチウム複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム2次電池は、電池特性を維持しながら、Mn原料の価格が安価なため、リチウム複合酸化物のコストを下げるので好ましい。また、コ

数であり、yは、0～0.9の実数であり、Mは、Ni、Mn、Fe、V、Cr、Al、Mg、Ti、Y、Ce、Nb、Zr、Si及びCaからなる群から選ばれる1種以上の元素を示す。】。

【0009】

【化2】

バルト化合物は、2種類以上の化合物を混合して用いることも可能である。しかしながら、作業性の観点からはコバルト化合物は、単独の化合物として用いることが特に好ましい。

【0017】本発明におけるコバルト化合物としては、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 又はこれらの混合物からなる酸化コバルト、水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH}_2)$)、オキシ水酸化コバルト(CoOOH)、炭酸コバルト(CoCO_3)を含有する化合物を挙げることができる。また、yが0でない場合には、第3成分としてのMは、酸化物、水酸化物、炭酸塩等として、焼成前のコバルト化合物とリチウム化合物とを含む混合物に添加することが好ましい。また、均一性を高めるためには、予めコバルト化合物と第3成分を含む化合物とを例えば共沈させてコバルトとMとの均一性の高い固溶体を作成してからリチウム化合物を混合することが好ましい。

【0018】また、上述のリチウム化合物としては、炭酸リチウム又は水酸化リチウムが好ましい。また、リチウム化合物も2種類以上混合して用いることも可能である。しかしながら、作業性の観点からは上述したリチウム化合物は、単独の化合物として用いることが特に好ましい。

【0019】本発明においては、上述したリチウム化合物は、できるだけ微細な微粉として添加することが、放電特性の向上を図る点で好ましい。この際のリチウム化合物微粉の重量平均粒径は、1～10 μm が好ましく、特に放電特性といった電池特性を良好にするためには2～7 μm とすることが好ましい。リチウム化合物微粉が10 μm を超えると製造されるリチウム含有複合酸化物中に原料であるリチウム化合物の残存が多くなり結晶相の均一性が低下するため好ましくない。また、1 μm 未満では作業性が悪くなるので、好ましくない。本発明において、重量平均粒径とは、質量基準で粒度分布を求め、全質量を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50%となる点の粒径である(化学工学便覧「改訂5版」化学工業協会編、第220～221頁)。

【0020】従来このような重量平均粒径のリチウム化合物を用いても、リチウム化合物とコバルト化合物とを均一に混合できず、リチウム2次電池の放電特性を低下させてしまい、リチウム化合物微粉化の効果が充分に得られていなかった。本発明者は、鋭意検討した結果、用いるリチウム化合物微粉が、混合時に凝集体を形成して

しまい、このリチウム化合物の凝集が、充分な均一結晶相を得ることができない原因の1つとなっていることを見出した。

【0021】このようなリチウム化合物の混合時の凝集を抑制する手段は、種々考えられるが、本発明者等は鋭意検討の結果、リチウム化合物に対して水分を含有させることによってリチウム化合物の凝集が著しく改善されることを見出し、本発明に至ったものである。この際、リチウム化合物の含水量は、リチウム化合物中に0.15～5重量%とされることが好ましい。リチウム化合物の含水量は、0.15重量%より少ないと塩の凝集を十分に抑えることができず、焼成後のリチウム含有複合酸化物に酸化コバルト等が残存してしまうので好ましくない。また、含水量が5重量%を超えると混合時の塩のべたつきが多くなり作業性が低下するため好ましくない。上述した含水量は、特に0.3～1.0重量%とすることが好ましい。

【0022】焼成は大気中又は酸素雰囲気中いずれでも行うことができる。しかしながら、作業性および設備の低コスト化から大気中において焼成を行うことが好ましい。この際、焼成温度は850～1000℃で行うことが好ましく、焼成時間を10～50時間とすることが好ましい。また、焼成の際には、焼成前に仮焼として300～800℃で数時間焼成し、再混合した後、上述の条件で焼成する方法も結晶相の均一性を向上させる目的で用いることができる。

【0023】本発明においてリチウム化合物混合時の含水量を0.15～5重量%とすることによる作用機能は以下のように考えられる。

【0024】平均粒径が10 μ m以下の小さい微粉状のリチウム化合物では、粒子が静電気を帯びていることにより小粒塊に凝集してしまい、原料混合粉体中に局所的にリチウム化合物とコバルト化合物とが不均一な部分が生じる。また静電気を帯びたリチウム化合物は、例えばボールミル、ドラムミキサー、ナウターミキサー等混合装置の内壁に付着してしまうことにより同様に小粒塊を形成してしまう。上述した二つの理由から、重量平均粒径が10 μ m以下のリチウム化合物とコバルト化合物と静電気を帯びた状態で均一に混合することが現実的には困難となる。

【0025】本発明のようにリチウム化合物に少量の水分を含有させて混合することにより、この混合不具合の要因である粒子間に発生する静電気を抑制でき、静電気に起因する凝集したリチウム化合物小粒塊の発生や、混合装置の内壁にリチウム化合物が付着することにより生じる小粒塊の形成を防止し、焼成後の結晶性の低下と酸化コバルト等の残存を防止する効果を生ずるものと考えられる。さらに、重量平均粒径が10 μ m以下のリチウム化合物微粉を用いてコバルト化合物と反応させると、リチウム化合物微粉は、合成過程においてコバルト化合

物と極めて高い反応性を示し、得られるリチウム含有複合酸化物結晶の均一性をより高くすることができる。この結果合成されたリチウム含有複合酸化物をリチウム2次電池正極活物質として用いれば、リチウム2次電池の放電容量といった電池性能をさらに向上させることができる。

【0026】リチウム化合物に水分を含有させる方法は、該リチウム化合物の製造段階においてリチウム化合物中に水分を残留させる方法や、リチウム化合物に霧吹き等で水を添加する方法もあるが、必要量の水分をリチウム化合物の一部に添加して、攪拌ミル等の混合手段によって混合することのみでも水分は均一に添加することができ、十分な効果を得ることができる。含水量は、一般的な乾燥重量法(JISK0068, 5. 乾燥重量法参照)に従って測定することができる。

【0027】本発明におけるリチウム含有複合酸化物をリチウム2次電池正極活物質としてリチウム2次電池に用いる方法を以下に例示する。

【0028】リチウム含有複合酸化物を80～90重量%、導電材としてアセチレンブラックを5～16重量%、結着材としてポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEという)を4～15重量%を混合し、さらに有機溶媒を加えペースト状態として集電体(例えばアルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼等の箔、網、多孔体)に塗布し、乾燥を行った後、0.5～2.5t/cm²の圧力でプレスを行って成形後、再び真空乾燥を行ない、正極板とする。

【0029】この正極板に、金属リチウム等の負極、セパレータを積層させ、電解液中で密閉しリチウム2次電池とする。電解液の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチレンカーボネート等の単体又は混合体を挙げることができる。電解質の溶質の例としては、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、CF₃SO₃Li等の無機リチウム塩及び有機リチウム塩を挙げることができる。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。例1～例3は実施例、例4は比較例である。リチウム2次電池正極活性物質用リチウム含有複合酸化物は、以下の方法により製造した。

【0031】[例1] 酸化コバルト(Co₃O₄、重量平均粒径6 μ m：例4まで粒径同じ)50重量部と、含水量が0.15重量%の炭酸リチウム(重量平均粒径4 μ m：例4まで粒径同じ)22重量部をボールミルで均一になるよう混合した。得られた混合物を昇温速度2℃/minで昇温し、大気下890℃、30時間焼成しLiCoO₂を得た。

[例2] 酸化コバルト50重量部と、含水量が0.25重量%の炭酸リチウム22重量部を用いて例1と同様の操作を行ないLiCoO₂を得た。

【例3】酸化コバルト50重量部と、含水量が0.50重量%の炭酸リチウム22重量部を用いて例1と同様の操作を行ない LiCoO_2 を得た。

【例4】酸化コバルト50重量部と、無水炭酸リチウム22重量部を用いて例1と同様の操作を行ない LiCoO_2 を得た。

【0032】例1～4で合成した LiCoO_2 について粉末X線回折($\text{CuK}\alpha$ 線)測定、残留酸化コバルト量分析及び電池評価を行った。上述の測定、分析及び電池評価は、以下のようにして行った。また、各例中の重量平均粒径は、日機装株式会社製マイクロトラックHRA X-100により測定した。

【0033】[粉末X線回折($\text{CuK}\alpha$ 線)測定] 合成された LiCoO_2 を粉碎分級した粉末を粉末X線回折法($\text{CuK}\alpha$ 線)で測定し、残留 Co_3O_4 に起因する $2\theta=36.5^\circ$ 近傍の回折線が視認されるかを確認し

た。この結果を、回折線が有り、微かに有り、無し、の三段階に評価した。X線回折装置としては、島津製作所社製X線回折装置XD-D1を用いた。

【0034】[残留酸化コバルト量分析] 恒量精秤したガラスフィルタを用意し、この時のガラスフィルタの重量を w_0 (g)とした。合成された LiCoO_2 約1g(この時の LiCoO_2 の重量を w_A (g)とする)を精秤し、 FeSO_4 溶液に加え、常温で1時間攪拌した。その後、溶液を上述の恒量精秤したガラスフィルタで濾過し、そのガラスフィルタを 120°C で1時間、乾燥、放冷し、この時のガラスフィルタの重量を w_1 (g)とした。残留酸化コバルト量(g)は、下記式(1)から求めた。

【0035】

【数1】

【0036】
$$\text{残留酸化コバルト量} = (w_1 - w_0) \times \frac{100}{w_A - L} \times \frac{1}{L} \times \frac{1}{100}$$
を溶解した溶液を用いた。放電容量は、 $0.9\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.3Vまで充電した後、2.5Vまで放電させる充放電を繰り返すことにより測定し、その1回目(1st)、10回目(10th)、20回目(20th)の放電容量を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

No.	リチウム塩含水量(重量%)	残留酸化コバルト量(重量%)	粉末X線回折測定
例1	0.15	1.5	有
例2	0.25	0.7	微かに有
例3	0.5	0	無
例4	0	2.1	有

【0038】表1の結果から炭酸リチウム微粉に水分を添加して混合し、焼成することで残留する酸化コバルト量が抑制でき、結晶相をよりコバルト酸リチウムの均一相とすることができることがわかった。また、例1～例

4について測定された電池特性を表2に示す。

【0039】

【表2】

No.	リチウム塩含水量(重量%)	放電容量(mAh/g)		
		1st	10th	20th
例1	0.15	146	141	138
例2	0.25	149	146	144
例3	0.5	150	148	145
例4	0	140	133	128

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明のコバルト化合物とリチウム化合物との混合時に、一定の含水量のリチウム化合物を使用するリチウム含有複合化合物の製造方法を提供することにより、結晶的に優れた均一層を有する

リチウム含有複合酸化物を提供することができる。また、そのリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより高性能のリチウム2次電池を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AB06 AC06
AD04 AE05
5H003 AA04 AA08 BA01 BA03 BB05
BC01 BC06 BD00 BD01 BD02
BD04
5H014 AA02 BB01 BB06 EE10 HH00
HH01 HH06 HH08